

N° D'ORDRE :
345

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR JACQUES DESPUJOLS

1^{re} THÈSE. — APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE DES RAYONS X AU DOSAGE
DE FAIBLES TENEURS DE MÉTAUX DANS LES MINÉRAIS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1951 devant la Commission d'examen.

MM. J. CABANNES,	<i>Président.</i>
E. BAUER,	} <i>Examineurs.</i>
M ^{lle} CAUCHOIS	

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1952

THÈSES

N° d'ordre :
Nom du Candidat :

DESPUJOLS

Prénoms :

Jacques

(éventuellement) :

Nom de jeune fille :

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Date de la soutenance :

POUR OBTENIR

Numéro d'ordre :

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR JACQUES DESPUJOLS

1^{re} THÈSE. — APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE DES RAYONS X AU DOSAGE
DE FAIBLES TENEURS DE MÉTAUX DANS LES MINÉRAIS.

DESPUJOLS (Jacques). —

Application de la spectrométrie des rayons X au dosage de faibles teneurs de métaux dans les minerais.

— Paris, Imp. Gauthier-Villars, 1952. In-4°, 11 pages, avec figures.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1951. N° 345.

DESPUJOLS (Jacques). —

Application de la spectrométrie des rayons X au dosage de faibles teneurs de métaux dans les minerais.

— Paris, Imp. Gauthier-Villars, 1952. In-4°, 11 pages, avec figures.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1951. N° 345.

MM. J. CABANNES. Président.

E. BAUER.

M^{re} GAUCHOIS.

Examineurs.

DESPUJOLS (Jacques). —

Application de la spectrométrie des rayons X au dosage de faibles teneurs de métaux dans les minerais.

— Paris, Imp. Gauthier-Villars, 1952. In-4°, 11 pages, avec figures.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1951. N° 345.

DESPUJOLS (Jacques). —

Application de la spectrométrie des rayons X au dosage de faibles teneurs de métaux dans les minerais.

— Paris, Imp. Gauthier-Villars, 1952. In-4°, 11 pages, avec figures.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1951. N° 345.

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1952

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	COULOMB.....	T	Physique du globe.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.	M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHRÉTIEN.....		Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	P. DRACH.....		Zoologie.
ROBERT LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	KASTLER.....		Physique.
HENRI VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	GAUTHERET.....		Biologie végétale (P. C. B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS.....		Physique.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS.....		Évolution des êtres organisés.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	ARNULF.....		Optique appliquée.
PÈRES.....	T	Mécanique rationnelle.	MAX MORAND.....		Physique.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	SOLEILLET.....		Physique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.	DANJON.....	T	Astronomie.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radio-activité.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	JANET.....		Mathématiques générales.
CROZE.....	T	Physique théorique et Physique céleste.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	GALLIEN.....		Biologie animale (P. C. B.).
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	EICHHORN.....		Biologie végétale (P. C. B.).
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P. C. B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	LAVAL.....		Physique (P. C. B.).
JACQUES BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	M ^{lle} CAUCHOIS.....		Chimie-Physique.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	THELLIER.....		Physique du Globe.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radio-activité.	AUDUBERT.....		Electrochimie.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	L'HÉRITIER.....		Génétique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	GRIVET.....	T	Radioelectricité.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	PONCIN.....		Mécanique des Fluides.
PREVOST.....	T	Chimie organique.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DUBREIL.....		Mathématiques générales.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	QUELET.....		Chimie (P. C. B.).
WYART.....	T	Minéralogie.	CAGNIARD.....		Géophysique appliquée.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	CHAMPETIER.....		Chimie appliquée.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	CUVILLIER.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	JUNG.....		Pétrographie.
MONNIER.....		Physiologie générale.	TRILLAT.....		Physique (P. C. B.).
PIVETEAU.....	T	Géologie.	WIEMANN.....		Chimie (P. C. B.).
ROCARD.....	T	Physique.	LICHNEROWICZ.....		Mathématiques.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques générales.	JACQUINOT.....		Physique (P. C. B.).
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	VASSY.....		Physique de l'Atmosphère.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PRUVOST.....	T	Géologie.
			AMIEL.....		Chimie (P. C. B.).
			HOCART.....		Minéralogie.
			MACHEBOEUF.....		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU.....		Physique (P. C. B.).
			COUTEAUX.....		Biologie animale (P. C. B.).
			MAY.....		Biologie animale (P. C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.



PREMIÈRE THÈSE

APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE DES RAYONS X AU DOSAGE DE FAIBLES TENEURS DE MÉTAUX DANS LES MINÉRAIS

Sommaire. — Trois méthodes utilisant les spectres de rayons X ont été envisagées pour résoudre un problème industriel : le dosage rapide de métaux dans les stériles de minerais. Dans ces trois méthodes, il a été fait usage de spectrographes à cristal courbé.

La spectrométrie d'émission avec excitation par fluorescence donne les meilleurs résultats. Un appareil a été étudié et monté pour chercher les meilleures conditions expérimentales. Celles-ci ont été déterminées pour le zinc : il a été possible de doser cet élément dans des stériles avec une précision de 5 à 10 pour 100 sur des quantités de l'ordre de 0,1 pour 100. La même méthode a été appliquée au plomb.

Dans le cas du tungstène, il a fallu recourir à la spectrographie d'émission avec excitation cathodique.

La troisième méthode, dite « par absorption différentielle », basée sur la comparaison de deux intensités, mesurées ici par un compteur de Geiger, a été employée dans le cas du zinc. Les résultats concordent avec ceux donnés par la première méthode pour des teneurs supérieures à 2 pour 100.

Introduction. — Les exploitations modernes de mines métalliques, pour faciliter le transport ultérieur du minerai — et l'obtention du métal —, le traitent, après extraction, par des procédés divers : broyage fin, puis séparation par densité, flottation, grillage, etc. Il sort de l'installation située sur la mine même, un minerai « enrichi » et des « stériles » qui ne doivent contenir que les plus petites quantités possibles des métaux recherchés.

Pour la bonne marche de ces exploitations, il est essentiel de contrôler fréquemment la composition de ces stériles : si, par suite d'un mauvais fonctionnement des appareils ou d'un changement dans la nature ou les teneurs du minerai, les pourcentages en métaux des stériles augmentent anormalement, ce qui peut être la cause d'une perte sérieuse, il faut pouvoir y porter remède immédiatement. Il est donc important d'avoir une méthode permettant de doser avec sûreté et *très rapidement* des teneurs de l'ordre de 0,1 pour 100 à quelques pour-cent de métaux dans ces stériles.

Il m'a semblé que les méthodes utilisant les spectres de rayons X pouvaient être appliquées à ce cas.

Je me suis servi de spectrographes à cristal courbé, qui ont d'ailleurs été utilisés avec succès dans les nombreux problèmes de spectrochimie étudiés au Laboratoire de Chimie physique [1].

Tous les éléments ne peuvent pas être dosés avec la même facilité : les longueurs d'onde de leurs raies caractéristiques et de leurs discontinuités d'absorption, la forme de l'échantillon, la nature de la gangue, etc., conduisent à étudier spécialement chaque cas d'espèce.

Pour le zinc, j'ai pu employer la méthode qui

m'apparaissait *a priori* comme la meilleure : la spectrométrie d'émission, l'échantillon étant excité par fluorescence.

I. — Spectrométrie d'émission avec excitation par fluorescence.

A. Principe de la méthode et étude théorique des conditions optima. — L'échantillon à analyser est soumis à un rayonnement X dit « primaire ». Ainsi excité, il émet des rayons X de « fluorescence », qui ne comprennent que les raies caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Ces raies sont séparées par un spectromètre, et l'on mesure leurs intensités, qui sont fonctions des teneurs correspondantes. Il est nécessaire que le rayonnement primaire comprenne des radiations correspondant à des énergies un peu plus grandes que les énergies d'excitation des raies considérées.

J'ai adopté pour la mesure de l'intensité relative des raies le compteur de Geiger, plus sensible que la plaque photographique, et qui avait déjà été utilisé par M^{lle} Cauchois [1] [3] et par les chercheurs américains [2].

Le nombre N d'impulsions fournies en un temps donné par le compteur se compose :

a. du nombre S (signal), fonction de l'intensité de la raie étudiée, donc fonction de la teneur en l'élément à doser, qui est ici le zinc ; soit x pour 100 cette teneur ;

b. du nombre n , représentant ce que j'appellerai dans la suite : « rayonnement parasite ». n comprend : les rayons cosmiques et contaminations radio-

actives donnant lieu au « mouvement propre » du compteur;

la diffusion du rayonnement primaire par les pièces de l'appareil, l'air et le cristal;

la fluorescence de ces mêmes substances;

enfin la diffusion du rayonnement primaire par l'échantillon lui-même.

n n'est pas rigoureusement indépendant de x ; mais pour des échantillons ne différant que par leur teneur en zinc, que je supposerai faible, n varie très peu; en effet la différence entre les rayonnements parasites se réduit à la différence de la diffusion (cohérente et incohérente) causée par une faible quantité de zinc et la quantité correspondante de gangue; cette différence est négligeable devant l'erreur statistique commise sur n .

S est le nombre intéressant à connaître; pour un échantillon ne contenant pas de zinc, $N_0 = n$; ceci permet de déterminer n par des mesures préliminaires. La mesure avec l'échantillon à doser donne N , et l'on en déduit

$$S = N - n.$$

Le problème est de connaître S avec la précision la meilleure : $\frac{\Delta S}{S}$ doit être le plus petit possible.

On ne peut pas diminuer les erreurs provenant de l'échantillon lui-même et des variations des conditions d'excitation, par une bonne construction de l'appareil. Je ne vais donc considérer ici que les erreurs statistiques :

$$\Delta N = \alpha \sqrt{N} \quad \text{et} \quad \Delta n = \alpha \sqrt{n};$$

ΔN et Δn sont les erreurs probables sur N et n si $\alpha = 0,67$

$$\Delta S = \sqrt{(\Delta N)^2 + (\Delta n)^2} = \alpha \sqrt{N + n}$$

et

$$\frac{\Delta S}{S} = \alpha \frac{\sqrt{N + n}}{N - n}.$$

Posons

$$y = \frac{\sqrt{N + n}}{N - n}. \quad (1)$$

Pour un échantillon donné, en faisant varier les paramètres p_i déterminant les conditions expérimentales, on fait varier N et n ; il est intéressant d'adopter les valeurs des p_i qui rendent y minimum. En particulier, un calcul très simple montre que si le paramètre étudié est l'intensité du courant i traversant le tube à rayons X, il y a intérêt à prendre la plus grande valeur de i possible.

ÉTUDE DE L'INTENSITÉ DE LA RAIE DE FLUORESCENCE. — *a.* Si l'on considère un pinceau de rayons X primaires, filiforme, monochromatique, d'intensité I_0 , pénétrant dans l'échantillon sous l'angle α avec la normale à la surface, un point M de son trajet sera le point de départ d'un faisceau de rayons de fluo-

rescence, dont on ne peut recueillir qu'une partie : recueillons par exemple un rayon MR faisant un angle β avec la normale (fig. 1); α et β ne sont pas forcément dans le même plan.

Le rayon incident, affaibli par absorption, a une intensité en M égale à

$$I'_0 = I_0 \exp \left(- \frac{\tau_0 z}{\cos \alpha} \right).$$

En traversant en M la couche de profondeur z et d'épaisseur dz , il s'affaiblit par effet photoélectrique de

$$dI'_0 = - \frac{I'_0 \mu_0 dz}{\cos \alpha};$$

τ_0 et μ_0 sont les coefficients d'affaiblissement total et photoélectrique pour le rayonnement incident.

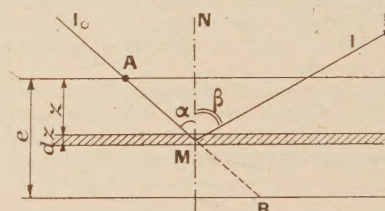


Fig. 1.

Le rayonnement de fluorescence émis par M dans la direction β et dans l'angle solide $d\omega$ a l'intensité

$$dI_1 = - dI'_0 = C \frac{d\omega}{4\pi}.$$

C est un coefficient de rendement; posons $C \frac{d\omega}{4\pi} = K$.

A la sortie de l'échantillon, l'intensité du rayon de fluorescence est

$$dI = I_0 \mu_0 K \exp \left(- \frac{\tau_0 z}{\cos \alpha} - \frac{\tau z}{\cos \beta} \right) \frac{dz}{\cos \alpha},$$

τ étant le coefficient d'affaiblissement total pour la longueur d'onde de fluorescence.

Ceci se produit pour tous les points M situés entre A et B; e étant l'épaisseur de l'échantillon, l'intensité du rayonnement de fluorescence sortant dans la direction MR sera donc

$$I = \frac{I_0 \mu_0 K}{\tau_0 + \tau \frac{\cos \alpha}{\cos \beta}} \left[1 - \exp - e \left(\frac{\tau_0}{\cos \alpha} + \frac{\tau}{\cos \beta} \right) \right]. \quad (2)$$

L'exponentielle est négligeable si l'échantillon est suffisamment épais.

b. Considérons maintenant un faisceau parallèle de rayonnement primaire, et un faisceau correspondant de fluorescence, que nous supposons parallèle; supposons encore pour simplifier que le faisceau primaire soit illimité, ainsi que la surface de l'échantillon, le seul diaphragme étant la surface utile du cristal délimitant le faisceau de fluorescence.

Soient :

A la section droite *utile* du faisceau incident,
B la section droite du faisceau de fluorescence,
C la surface utile de l'échantillon

$$C = \frac{B}{\cos \beta} \quad \text{et} \quad A = C \cos \alpha = B \frac{\cos \alpha}{\cos \beta}.$$

Si le faisceau primaire est monochromatique et homogène, son intensité utile sera $J_0 = AI_0$, et l'intensité du faisceau de fluorescence :

$$J = AI = AI_0 \mu_0 K \frac{1}{\tau_0 + \tau \frac{\cos \alpha}{\cos \beta}};$$

A n'est défini que par α , β et B

$$J = BI_0 \mu_0 K \frac{1}{\tau + \tau_0 \frac{\cos \beta}{\cos \alpha}}. \quad (3)$$

Si l'on néglige les effets secondaires, K est proportionnel à $x \frac{\rho_e}{\rho_{Zn}}$, ρ_e et ρ_{Zn} étant les densités de l'échantillon et de l'élément à doser.

Nous avons donc

$$J = kx \frac{\left(\frac{\mu_0}{\rho}\right)_{Zn}}{\frac{\tau}{\rho} + \frac{\tau_0}{\rho} \frac{\cos \beta}{\cos \alpha}},$$

pour un rayonnement excitateur monochromatique; or le rayonnement réel est polychromatique; nous raisonnerons dans ce qui suit avec des coefficients μ_0 et τ_0 correspondant à une longueur d'onde moyenne de ce rayonnement.

Si $\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_g$ est le coefficient massique d'absorption pour la gangue

$$100 \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_e = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_g (100 - x) + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{Zn} x.$$

Posons

$$m = \frac{1}{100} \left\{ \left(\frac{\tau_0}{\rho}\right)_{Zn} - \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_g + \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \left[\left(\frac{\tau_0}{\rho}\right)_{Zn} - \left(\frac{\rho}{\tau_0}\right)_g \right] \right\}$$

et

$$p = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_g + \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \left(\frac{\tau_0}{\rho}\right)_g.$$

N — n constitue une mesure de l'intensité J, mesure proportionnelle à J si le compteur fonctionne normalement :

$$N - n = r \frac{x}{mx + p}. \quad (4)$$

Suivant que l'absorption de l'élément à doser est plus grande ou plus petite que celle de la gangue, m est positif ou négatif, et la courbe représentative de la fonction (4) a sa concavité dirigée vers le haut (cas le plus favorable pour les basses teneurs), ou vers le bas. Les courbes expérimentales données

par Friedman et Birks [2] pour le fer ont des formes qui correspondent à ces différents cas. Il est impossible de calculer m et p, car on ne connaît pas la longueur d'onde « moyenne » du rayonnement excitateur.

Le nombre N fourni par le compteur ne donnera une mesure fidèle de la teneur x que si la composition de la gangue, ou du moins son absorption globale, reste constante.

Si l'on savait réaliser des couches très minces et homogènes d'échantillon, on pourrait se débarrasser de cette sujétion; en effet, l'équation (2) se simplifie pour e petit :

$$I = \frac{I_0 K \mu_0 e}{\cos \alpha}.$$

I est fortement réduit, mais l'absorption de la gangue n'apparaît plus, du moins en première

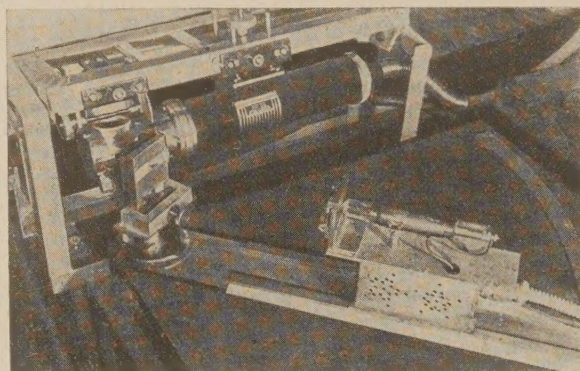


Fig. 2. — Appareil utilisé pour la fluorescence (protections enlevées).

approximation. L'application pratique de ce fait est particulièrement difficile dans le cas de substances en poudres; je ne l'ai pas tentée.

J'ai donc employé une quantité d'échantillon telle que l'exponentielle de l'équation (2) soit négligeable; dans le cas de minerai de zinc, le calcul conduit à une densité superficielle minimum d'environ 0,08 g/cm².

B. Dispositif expérimental. — J'ai fait l'étude d'un appareil destiné à déterminer les meilleures conditions de dosage; cet appareil a été construit à l'atelier du Laboratoire de Chimie physique (fig. 2). Il consiste en un spectromètre à compteur et à cristal courbé et en un ensemble porte-tube à rayons X, porte-échantillon; le tout est supporté par un châssis métallique. Il est possible de séparer les deux parties, qui ne sont assemblées que par deux boulons, si l'on veut employer le spectromètre pour un autre usage.

Le spectromètre est utilisable par transmission ou par réflexion; le rayon du cristal ne doit pas

dépasser 50 cm; à chaque rayon correspond un support de porte-cristal amovible.

À la place du compteur, on peut fixer un porte-plaque photographique.

Le porte-tube-porte-échantillon est conçu de telle sorte qu'il soit possible de faire varier dans de larges mesures les conditions géométriques de l'excitation. Le tube à rayons X utilisé est ici un tube Machlett AEG 50 T, à anticathode de tungstène et foyer large. Sa fenêtre (en béryllium) est dirigée vers le haut, de manière à ce que la face inférieure de l'échantillon soit la face utile, comme dans un microscope métallographique.

Les échantillons industriels se présentent sous forme pulvérulente; il est donc possible de les placer dans des boîtes cylindriques de 50 mm de diamètre, dont le fond est constitué par une feuille de cellophane mince transparente aux rayons X; l'agglomération préalable est ainsi évitée, et la durée totale du dosage raccourcie. Le poids total d'échantillon employé est de 10 à 15 g.

Le générateur haute tension est du type Greinacher à tension constante; il est complété par une installation de stabilisation :

a. Un stabilisateur électronique d'intensité a été fourni gracieusement à titre d'essai par la maison Chenaille, de Saint-Cloud; la variation de l'intensité passant dans le tube à rayons X est ainsi pratiquement nulle (inférieure à $1/10\ 000^e$).

b. Pour corriger les variations de tension du secteur, le poste est raccordé à l'alimentation générale 220 V par l'intermédiaire d'un « Réguvoltage » de V. Alter qui abaisse les variations possibles de 15 à 1 pour 100.

Immédiatement au-dessous du compteur se trouve le préamplificateur, relié par un câble blindé au meuble renfermant l'amplificateur, les échelles électroniques, le générateur haute tension du compteur, les stabilisateurs, le numérateur et l'intégrateur. Je me suis servi tour à tour d'une installation Philips Norelco, révisée à l'atelier du laboratoire, et d'une installation entièrement construite au laboratoire.

C. Étude des conditions optima pour le zinc.

— Le doublet $K\alpha$ du zinc, de longueurs d'onde 1432,22 uX pour $K\alpha_1$ et 1436,04 uX pour $K\alpha_2$, est particulièrement indiqué pour le dosage de cet élément. La longueur d'onde de la discontinuité K est de 1280,7 uX; le rayonnement excitateur issu d'une anticathode de tungstène sera composé :

des raies $L\gamma$ et d'une partie des raies $L\beta$

et du fond continu, de longueurs d'onde comprises entre 900 et 1280 uX.

J'ai opéré par transmission, pour pouvoir utiliser une grande surface d'échantillon.

Le principe de la méthode étant posé, on peut

faire choix d'un grand nombre de paramètres pour la disposition et le réglage de l'appareil; ce sont :

les conditions d'excitation : tension et intensité (le tube à rayons X étant choisi à l'avance);

le choix du cristal et du système de plans réflecteurs; les conditions géométriques;

le type du compteur et l'ouverture de sa fente.

1° EXCITATION. — La variation de y [formule (1)] en fonction de la tension appliquée au tube, dans le cas où $x = 0,5$ pour 100, montre que, du moins jusqu'à 50 kV, la tension la plus élevée est la meilleure. J'ai adopté la valeur de 45 kV afin de ne pas fatiguer le tube qui ne supporte pas une tension supérieure à 50 kV.

J'ai dû limiter l'intensité du courant à 9 mA, par suite de la faible puissance du stabilisateur de tension.

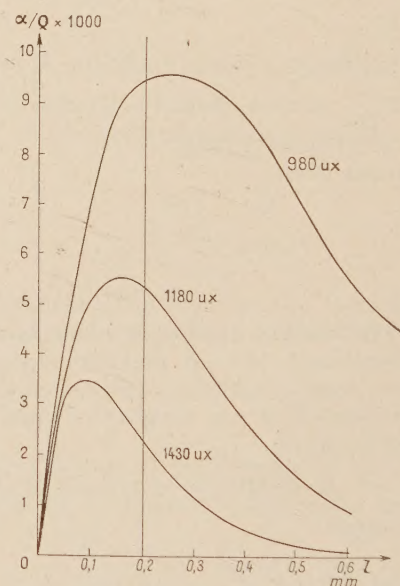


Fig. 3.

2° CRISTAL. — Les cristaux métalliques étaient particulièrement indiqués ici en raison de leur grande luminosité [3]; j'ai donc employé des monocristaux d'aluminium convenablement orientés qui avaient été obtenus — par recristallisation après écrouissage critique — au Laboratoire de Chimie physique de la Technische Hogeschoole de Delft (Pays-Bas) [4].

Les plans réticulaires (111) étaient perpendiculaires aux faces. Dans ces conditions, le pouvoir réflecteur d'un cristal est lié à son épaisseur d par les relations

$$\alpha = Q l e^{-\tau l} \quad \text{et} \quad l = \frac{d}{\cos \varphi},$$

l est le chemin parcouru par le rayonnement à l'intérieur du cristal, φ est l'angle de Bragg, et τ est le coefficient d'absorption du cristal pour la longueur d'onde utilisée; quand φ est petit, $l = d$.

L'épaisseur optimum est telle que $\frac{dz}{dl} = 0$, ce qui correspond à $l = \frac{1}{\tau}$.

La figure 3 donne les valeurs de α en fonction de l pour $\lambda = 980, 1180$ et 1430 uX.

Pour les longueurs d'onde supérieures à $1 \text{ \AA}$, l'épaisseur optimum est difficile à réaliser; on peut toutefois prendre une épaisseur un peu supérieure sans perdre trop de luminosité.

Le cristal finalement adopté avait $0,20 \text{ mm}$ d'épaisseur.

Le rayon de courbure R du cristal est lié à la distance D entre le cristal et le compteur par la relation

$$D = R \cos \varphi.$$

D'après Marmier [5], D optimum est donné par la formule

$$D = 4 \sqrt[3]{\delta F \frac{\sigma}{\alpha}},$$

ce qui conduirait à une valeur optimum pour le rayon de courbure avec :

δ , largeur de la fente du compteur;
 F , ouverture du cristal;
 σ , coefficient de diffusion du cristal;
 α , facteur de réflexion du cristal.

J'ai fait le calcul dans le cas d'un cristal d'aluminium d'ouverture $F = 1,4 \times 2,7 \text{ cm}^2$, la largeur de la fente du compteur étant $\delta = 1 \text{ mm}$; σ et α ont été évalués de façon approchée : pour α j'ai supposé le cristal « idéalement imparfait » [6]. D'après ce calcul, le rayon optimum serait voisin de 2 cm , ce qui signifierait pratiquement que le rayon le plus petit possible est le meilleur. Comme je ne disposais que de cristaux de 25 et de 40 cm de rayon, je les ai comparés; j'ai obtenu de meilleurs résultats avec le rayon de 25 cm , que j'ai adopté par la suite.

3° CONDITIONS GÉOMÉTRIQUES. — *Angles de l'échantillon avec les directions de rayonnements incident et émergent.* — La discussion de l'équation (3), en tenant compte du fait que le faisceau incident, quoique plus large que la surface utile du cristal, n'a pas une largeur illimitée, conduit à placer l'échantillon de manière à ce que toute la surface du cristal, toute la fente du compteur et tout le faisceau incident soient complètement utilisés.

Cela a été confirmé par l'expérience : la figure 4 montre la disposition qui permet d'obtenir la valeur minimum pour y .

Distance de l'échantillon à la fenêtre du tube. — L'expérience a conduit à approcher le plus possible l'échantillon de la fenêtre du tube (fig. 4).

Distance de l'échantillon au cristal. — Le calcul

de Marmier indiquait une distance d entre l'échantillon et le cristal telle que

$$D = 3d.$$

J'ai cherché expérimentalement la valeur optimum de d dans deux cas :

pour un cristal de mica courbé sous 40 cm , j'ai trouvé

$$D = 2 d_{\text{opt}};$$

pour un cristal d'aluminium de 25 cm de rayon, pour des raisons d'encombrement, il était impossible d'approcher le porte-échantillon à moins de 106 mm du cristal, ce qui correspondait à $\frac{D}{d} = 2,3$; pour des valeurs de d supérieures à 106 mm , la fonction y

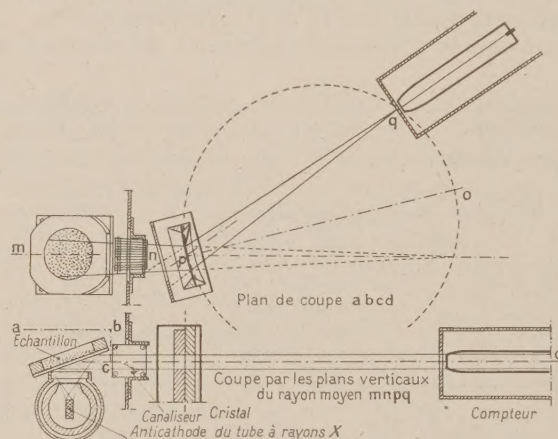


Fig. 4. — Dosages de zinc par fluorescence : utilisations des faisceaux de rayonnement X.

croissait avec d ; j'ai donc adopté pour les dosages $d = 106 \text{ mm}$.

4° UTILITÉ D'UNE FILTRATION DU RAYONNEMENT PRIMAIRE. — Le rayonnement parasite est composé pour la plus grande partie de rayonnement primaire diffusé par l'échantillon. M^{lle} Cauchois m'a suggéré de diminuer l'intensité de ce rayonnement par rapport au rayonnement excitateur, de longueurs d'onde plus courtes, en interposant entre la fenêtre du tube et l'échantillon un filtre, par exemple en aluminium ou bien un filtre sélectif pour éliminer la diffusion Compton.

Le calcul m'a conduit au résultat suivant :

En supposant que n est dû uniquement à du rayonnement diffusé de même longueur d'onde que celle de la raie observée, un filtre non sélectif n'est utile que pour des teneurs telles que $\frac{N}{n}$ soit inférieur à un certain nombre, ici égal à $2,7$.

Les teneurs de zinc que j'ai eu à doser étaient telles que je n'ai pas eu besoin de filtre.

Le calcul serait beaucoup plus difficile en tenant compte du mouvement propre, de la diffusion

Compton, et surtout du rayonnement diffusé réfléchi en second ordre par le cristal. Ce dernier rayonnement est certainement très intense : le rapport des pouvoirs réflecteurs des plans (111) de l'aluminium en second et premier ordre est de 20 pour 100, et le rayonnement de second ordre est beaucoup moins absorbé par l'air et surtout par le cristal.

D. Dosages de zinc dans les stériles. —

1° COURBES D'ÉTALONNAGE. — J'ai commencé par étudier des échantillons « synthétiques » composés de sable de Fontainebleau et de sulfate de zinc, préparés par les laboratoires de la Société « Minerais et Métaux »; puis, pour me rapprocher des minerais réels, j'ai formé des échantillons « semi-synthétiques » avec de la gangue de Touissit (Maroc) ne contenant pas de zinc et de l'oxyde de zinc.

Les courbes obtenues en portant les résultats sur

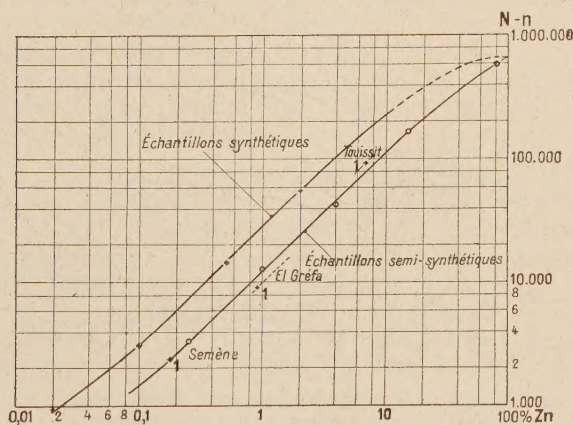


Fig. 5.

un graphique bilogarithmique (fig. 5) sont presque des droites pour des teneurs en zinc inférieures à quelques pour-cent, et sont parallèles sur une grande partie de leur longueur.

2° ESTIMATION DE LA PLUS PETITE QUANTITÉ DE ZINC DÉCELABLE. — D'après W. J. Oosterkamp [7] une raie est décelée avec certitude si son intensité dépasse le rayonnement parasite de cinq fois son erreur probable statistique.

Dans le cas de mélanges de sable et de sulfate de zinc, le rayonnement parasite donne 2 260 impulsions (en 5 mn et pour une intensité dans le tube de 9 mA). La raie qui aurait comme intensité

$$5 \times 0,67 \times \sqrt{2\,260} = 159$$

correspondrait à 0,002 pour 100 de zinc; pour une intensité de 50 mA (intensité maximum permise par le tube) et 30 mn de comptage, la teneur limite deviendra $2,6 \cdot 10^{-6}$.

Pour des échantillons naturels, le rayonnement parasite donne 1910 impulsions; le même calcul conduit

à une teneur limite décelable de 0,007 pour 100 pour 9 mA et 5 mn de comptage et de $1 \cdot 10^{-5}$ pour 50 mA et 30 mn, ceci bien entendu avec une tension et une intensité qui seraient parfaitement bien stabilisées.

3° ÉCHANTILLONS D'ORIGINE INCONNUE. — On ne connaît pas l'absorption de la gangue; il faut effectuer une mesure de comparaison : on peut par exemple mélanger intimement m grammes d'oxyde de zinc en poudre fine à M grammes d'échantillon; la teneur totale en zinc passe de x à x' :

$$\delta x = x' - x = 80,3 \frac{m}{M + m},$$

si x et m sont petits; pour x plus grand, x sera déterminé par approximations successives.

Pour de petites teneurs en zinc, on peut considérer la courbe $N = f(x)$ comme linéaire; soient N et N' les nombres correspondant à x et x' :

$$x = \delta x \frac{N - n}{N' - N}.$$

n qui varie très peu avec l'absorption de la gangue, peut être considéré comme connu avec assez de précision; pour les dosages d'échantillons naturels, j'ai pris $n = 1910$.

J'ai étudié entre autres des stériles de minerais originaires de l'Afrique du Nord. Pour quelques-uns d'entre eux, j'ai fait faire une analyse de contrôle par polarographie.

Dans le tableau I :

x_u représente la teneur en zinc donnée par les usines des Sociétés qui ont fourni les échantillons; x_p le résultat de l'analyse de contrôle par polarographie; x_1 la teneur déterminée par fluorescence X, avec deux mesures de 5 mn.

TABLEAU I.

Mine.	Nos.	x_u	x_p	x_1
El Gréfa.....	1	0,93	—	0,87
»	2	1,40	—	1,395
Semène.....	1	0,39	0,18	0,20
»	3	0,30	—	0,165
Touissit.....	1	{ 6,70 8,19 }	7,02	5,50

Les valeurs déterminées par polarographie pouvant être considérées comme les plus exactes, il est probable que les x_u relatifs aux échantillons du Djebel Semène sont entachés d'une erreur systématique.

Le calcul d'erreur conduit à une précision relative sur x_1 comprise entre 5 et 10 pour 100; l'erreur réelle semble être inférieure à cette valeur pour les faibles teneurs en zinc, et supérieure pour les fortes teneurs (par exemple pour l'échantillon de Touissit).

4° ÉCHANTILLONS D'ORIGINE CONNUE. — Le dosage peut alors être effectué avec une seule mesure; mais il faut préalablement étalonner l'appareil avec des échantillons de même origine et de teneurs connues. Les résultats x_2 du tableau II sont obtenus, toujours par deux mesures de 5 mn, en prenant comme échantillon-étalon le n° 1 de chaque mine, avec la teneur x_u pour El Gréfa et x_p pour Semène et Touissit.

TABLEAU II.

Mine.	Nos.	$N - n$	x_u	x_p	x_2
El Gréfa . . .	2	13 910	1,40	1,395	1,42
» . . .	3	10 160	0,98	—	1,02
Semène . . .	2	2 194	0,37	—	0,16
» . . .	3	2 102	0,30	0,165	0,155
Touissit . . .	2	100 000	7,30	—	7,8

Ces quelques exemples montrent que les résultats obtenus par fluorescence X sont cohérents.

Quand cela est possible, il est bien préférable de procéder en se référant à des échantillons-étalons, surtout pour les fortes teneurs.

J'ai étudié brièvement l'influence des éléments constitutifs de la gangue, à l'aide d'échantillons synthétiques composés de calcaire, silice, barytine, pyrite et blende. La figure 6 montre par exemple l'influence de la pyrite sur une gangue composée uniquement de calcaire; chaque point de ce graphique a été obtenu par une seule mesure de 5 mn.

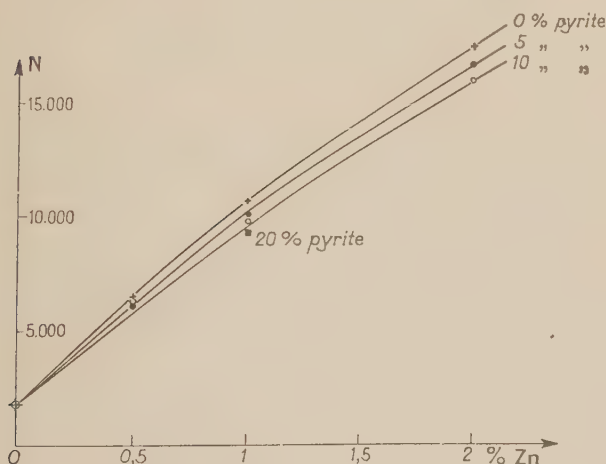


Fig. 6.

E. Dosages de plomb dans les stériles. — Les raies K du plomb, les plus intenses, sont de longueurs d'onde beaucoup trop courtes pour être utilisées dans l'installation dont je disposais. La raie $L\beta_1$ ($\lambda = 980,24$ uX) est très voisine des raies $L\beta_2$ ($\lambda = 980,99$ uX) et $L\beta_{15}$ ($\lambda = 981,91$ uX). Il m'est apparu expérimentalement qu'il était préférable de faire les comptages sur ce groupe $L\beta$ plutôt que sur la raie $L\alpha_1$ ($\lambda = 1172,7$ uX).

J'ai opéré avec exactement le même montage que

pour le zinc, de manière à pouvoir passer rapidement d'un dosage à l'autre, quoique ici il eût été probablement plus avantageux d'utiliser un tube à rayons X à anticathode de molybdène.

J'ai essayé de réduire le rayonnement parasite

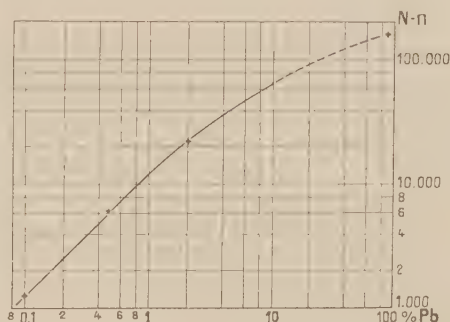


Fig. 7.

par rapport à la raie, en filtrant le rayonnement primaire par quelques dixièmes de millimètre d'aluminium; cela n'a pas apporté d'amélioration, probablement par suite de la présence de rayonnement réfléchi en second ordre par le cristal; j'ai donc fait toutes les mesures sans ce filtre.

J'ai tracé une courbe d'étalonnage avec des échantillons synthétiques composés de sable de Fontainebleau et de galène pulvérisée. Cette courbe (fig. 7) a sa concavité plus accentuée que celle relative au zinc; elle cesse d'être une droite à 45°, un peu avant 1 pour 100 de plomb.

1° ÉCHANTILLONS D'ORIGINE INCONNUE. — L'interpolation linéaire est ici très douteuse pour les teneurs u en plomb supérieures à 1 pour 100; on peut tourner la difficulté en portant sur la courbe d'étalonnage les nombres N et N' qui correspondent aux teneurs u et $u' = u + \delta u$; on en déduit

$$\frac{u'}{u} = r \quad \text{et} \quad u = \frac{\delta u}{r - 1}.$$

Le tableau III est relatif aux mêmes échantillons que plus haut.

u_u est la teneur donnée par les usines des Sociétés qui ont fourni les échantillons;

u_p est le résultat d'une analyse de contrôle par polarographie;

u_e est le résultat d'une analyse de contrôle par électrolyse;

u_1 est la teneur déterminée par fluorescence X et interpolation linéaire;

u_2 est la teneur déterminée par fluorescence X et par la formule $u_2 = \frac{\delta u}{r - 1}$.

TABLEAU III.

Mine.	Nos.	u_u	u_p	u_e	u_1	u_2
Semène . . .	2	1,08	—	1,03	1,10	1,02
El Gréfa . . .	2	1,37	1,45	1,02	1,7	1,95
Touissit . . .	1	0,96	0,945	0,96	0,70	0,62

A titre de vérification de la méthode, j'ai d'autre part composé un échantillon semi-synthétique avec du stérile de Touissit et du sulfure de plomb. Par fluorescence, j'ai trouvé $u_1 = 1,42$ et $u_2 = 1,17$; la teneur réelle était de 1,12 pour 100 de plomb.

2° ÉCHANTILLONS D'ORIGINE CONNUE. — La méthode de la courbe d'étalonnage peut s'appliquer. Pour cette même série d'échantillons nord-africains, j'ai pris comme échantillons étalons : pour la mine du Djebel Semène, le n° 2, pour El Gréfa, le n° 1, et pour Touissit, le n° 1, avec les teneurs u_e , qui sont les plus précises.

Soit u_3 la teneur déterminée par cette méthode.

TABLEAU IV.

Mine.	Nos.	$N - n$.	u_u .	u_e .	u_3 .
Semène.....	1	12 515	1,85	—	1,75
»	2	7 613	1,08	1,03	—
»	3	6 630	1,08	1,00	0,90
El Gréfa.....	1	6 796	0,28	1,12	—
»	2	20 340	1,37	1,02	1,0
»	3	14 630	0,92	—	2,5
Touissit.....	1	4 797	0,96	0,96	—
»	2	2 828	0,60	—	0,57

Ici encore, il est probable qu'une erreur systématique s'est glissée dans les teneurs u_u des échantillons d'El Gréfa.

La teneur limite au-dessus de laquelle la méthode utilisant une mesure de comparaison risque de donner des résultats erronés est ici inférieure à 1 pour 100 de plomb. Par contre, si l'on emploie des échantillons-étalons, on arrive à des résultats corrects; ces résultats sont moins précis que dans le cas du zinc, car à teneur égale le nombre N est plus petit pour le plomb que pour le zinc, dans les conditions d'expérience; cela est dû, mise à part l'absence de raies du tungstène dans la région utile du rayonnement primaire, au fait que les raies L sont naturellement moins intenses que les raies K et ont un rendement de fluorescence moindre.

II. — Spectrographie d'émission avec excitation cathodique.

Je n'ai pu employer la méthode qui vient d'être décrite pour doser le tungstène dans des stériles, car je ne disposais pas de tube à rayons X qui produise un rayonnement intense dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 1000 et 1200 uX, et qui n'émette pas les raies du tungstène. J'ai donc dû procéder par la méthode classique [8] d'émission par excitation cathodique.

Dans cette méthode, l'échantillon est placé en faible quantité (de l'ordre de 2 cg ou moins) sur l'anticathode d'un tube à rayons X démontable. Le rayonnement issu du tube est analysé par un

spectrographe; l'intensité de la raie choisie est mesurée par photométrie. L'usage d'une chambre d'ionisation ou d'un compteur de Geiger ne serait pas intéressant ici, car le fonctionnement du tube n'est pas assez stable pour permettre des mesures correctes en peu de temps.

Le problème était de doser rapidement des quantités de tungstène comprises entre 0,02 et 0,15 pour 100 dans des stériles composés principalement de quartz accompagné de pyrite, mispickel et tourmaline.

J'ai été guidé pour le choix de l'appareillage par le travail de M^{me} Prévot [1] sur le rhénium, élément voisin du tungstène.

Le tube à rayons X démontable était du type Seeman. La fenêtre de sortie du rayonnement était constituée par une feuille d'aluminium de 15 μ d'épaisseur. Comme je ne pouvais pas me servir d'un filament de tungstène, qui aurait distillé dans le tube, j'ai employé une « cathode à oxydes » dont le filament, en alliage nickel-chrome, était recouvert d'une pellicule d'oxydes alcalino-terreux.

La raie du tungstène observée était la raie $L\alpha_1$, de longueur d'onde 1473,37 uX.

J'ai employé comme cristal une lame de mica courbée sous 40 cm; ceci m'a imposé la méthode par transmission; en effet, la distance réticulaire des plans de clivage du mica est trop grande pour permettre un réglage commode du spectrographe en travaillant par réflexion.

Les plans réticulaires (100), donnant une dispersion d'environ 12,5 uX/mm, m'ont fourni une assez bonne luminosité.

Résultats. — Étant donné les précautions prises pour assurer la reproductibilité des dosages, la quantité minimum de tungstène décelable n'est ici pas inférieure à 0,03 pour 100.

Un simple examen visuel et la comparaison avec des clichés témoins permet de doser des quantités de tungstène inférieures à 0,15 pour 100 avec une erreur absolue moindre que 0,03 pour 100.

III. — Dosages de zinc dans les minerais par spectrométrie d'absorption.

A. Principe de la méthode utilisée. — J'ai employé la méthode par « absorption différentielle ». Cette méthode, indiquée par Glocker et Frohnmayer [9], a été utilisée par Moxnes [10] justement dans le cas du zinc. L'intensité du rayonnement était mesurée par une méthode photographique. Voges [11] a remplacé par la suite la plaque photographique par une chambre d'ionisation. Enfin M^{lle} Cauchois et K. Mac Taggart [12] ont utilisé avec succès un spectromètre à cristal courbé par transmission et un compteur de Geiger pour observer les modifications d'intensité soit de deux raies

encadrant une discontinuité, soit de deux bandes étroites de fond continu; ils ont indiqué la méthode de la « double fente » pour ces études.

Je rappelle ici le principe de la méthode : on mesure l'intensité de deux rayonnements X monochromatiques de longueurs d'onde λ_1 et λ_2 encadrant une discontinuité d'absorption de l'élément à doser.

Soient τ_1 et τ_2 les coefficients massiques d'absorption correspondant à λ_1 et λ_2 (fig. 8), K le rapport des intensités des rayonnements quand l'échantillon est interposé sur leur passage, et K_0 ce rapport en l'absence d'échantillon. S'il n'y a pas dans le produit à analyser d'autre élément dont une discontinuité d'absorption soit comprise entre λ_1 et λ_2 et si ces longueurs d'onde sont assez proches l'une de l'autre,

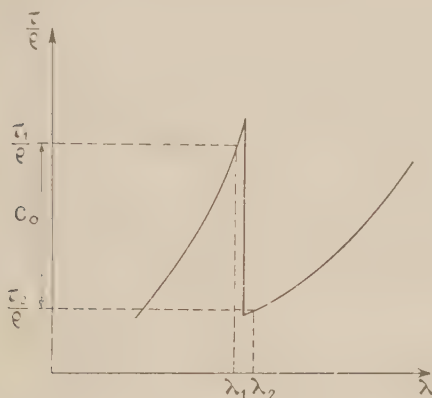


Fig. 8.

la densité superficielle m de l'élément cherché est donnée par la relation

$$m = \frac{1}{C_0} \log_e \frac{K}{K_0}, \quad \text{avec} \quad C_0 = \frac{\tau_1}{\rho} - \frac{\tau_2}{\rho}.$$

Pratiquement, si l'on donne à la constante C_0 sa valeur théorique, on n'obtient pas de bons résultats; il faut déterminer une constante C par des expériences préliminaires. Si M est la masse par centimètre carré de l'échantillon et si x pour 100 est la teneur en l'élément cherché

$$x = 100 \frac{m}{M} \quad \text{et} \quad x = \frac{100}{M} \frac{2,3}{C} (\log_{10} K - \log_{10} K_0).$$

B. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — 1° DENSITÉ SUPERFICIELLE OPTIMUM DE L'ÉCHANTILLON. — L'erreur absolue sur m est

$$\Delta m = \frac{1}{C} \frac{\Delta K}{K},$$

car K_0 peut être connu avec toute la précision voulue. Si N_1 et N_2 sont les nombres d'impulsions fournies par le compteur

$$K = \frac{N_2}{N_1}.$$

L'erreur probable statistique sur K est

$$\frac{\Delta K}{K} = x \left(\frac{1}{N_2} + \frac{1}{N_1} \right), \quad \text{avec} \quad x = 0,67.$$

On en tire

$$\Delta m = \frac{x}{C \sqrt{N_2}} (1 + \sqrt{K}).$$

Si m est très petit, K est peu différent de K_0 ; la précision absolue est à peu près constante pour un même temps de comptage, N_2 dépend surtout de l'absorption de la gangue.

Il y a intérêt à avoir $\frac{\Delta m}{m}$ minimum.

Soit a le coefficient massique d'absorption de l'échantillon pour λ_2 , et soit N_{02} le nombre d'impulsions pour λ_2 en l'absence de l'échantillon :

$$N_2 = N_{02} e^{-aM}.$$

Posons

$$\frac{Cx}{2 \cdot 100} = b \quad \text{et} \quad k = \frac{100a}{xC \sqrt{N_{02}}},$$

$$\frac{\Delta m}{m} = k \frac{e^{\frac{x}{M}}}{M} (1 + K_0 e^{bM}).$$

Quand x est donné, k et b sont constants. La valeur M_{opt} rendant minimum la fonction $\frac{\Delta m}{m}$ est, quand x est petit, c'est-à-dire b négligeable

$$M_{\text{opt}} = \frac{2}{a};$$

quand b n'est pas négligeable, on peut calculer approximativement M_{opt} qui a une valeur comprise entre $\frac{2}{a}$ et $\frac{2}{a+2b}$.

Pour le zinc dont la discontinuité d'absorption K a pour longueur d'onde 1280,7 uX, si la gangue est composée uniquement de calcaire :

$$a = 44 \quad \text{et} \quad M_{\text{opt}} = 0,045 \text{ g/cm}^2;$$

si la gangue est siliceuse :

$$a = 20 \quad \text{et} \quad M_{\text{opt}} = 0,1 \text{ g/cm}^2.$$

Pratiquement, pour de très grandes intensités de rayonnement X, il peut y avoir avantage à augmenter un peu l'épaisseur des échantillons : pour des valeurs de N supérieures à quelques centaines par seconde, le compteur ne fonctionne plus convenablement.

Pour éviter de mettre en solution le minéral, j'ai cherché à obtenir des agglomérés homogènes de masse superficielle comprise entre 0,05 et 0,1 g/cm². J'ai essayé des liants divers : colles, cires, paraffine, dissolution de caoutchouc, plâtre, collodion, résines naturelles ou synthétiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des poudres à mouler : par mélange de l'échantillon avec 20 pour 100 en poids de méthyl-acrylate en poudre fine polymérisé par rayonnement, et par cuisson de l'ensemble

sous pression à 170° C pendant 10 mn, j'ai obtenu de petits disques, de 20 mm de diamètre, assez solides pour pouvoir être manipulés.

B. Appareillage. — J'ai employé le spectromètre et le porte-tube à rayons X décrits dans la première partie de ce travail, en faisant pivoter le tube de manière à ce que sa fenêtre soit dirigée vers le cristal.

Le compteur était muni de deux fentes; un cache en plomb permettait d'obturer alternativement l'une ou l'autre. Ces fentes, de 0,25 mm de large, étaient séparées de 1,4 mm, ce qui correspondait à un écart en longueur d'onde de 25 uX.

Le calcul m'avait montré que, pourvu que les fentes soient situées complètement de part et d'autre de la discontinuité, leur ouverture n'apportait pas de perturbation appréciable; mais que leur distance était

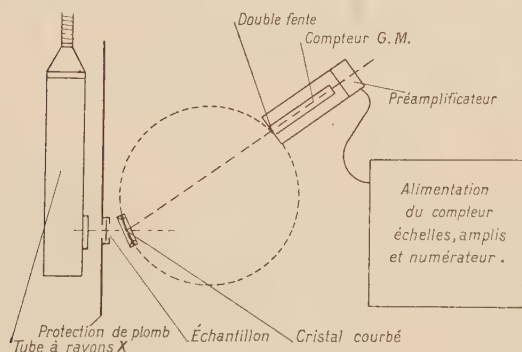


Fig. 9.

la cause d'une erreur due à la différence des coefficients d'absorption de la gangue pour λ_1 et λ_2 .

Le cristal, d'aluminium, était courbé sous 25 cm de rayon; j'ai utilisé les plans réticulaires (111).

Pour éviter le rayonnement réfléchi en ordre supérieur, j'ai dû limiter la tension appliquée au tube à 16 kV; les variations relatives de tension étant importantes, j'ai effectué des mesures alternées de 2 mn sur λ_1 et λ_2 et j'ai fait la moyenne des résultats obtenus.

C. RÉSULTATS DES DOSAGES. — 1° ÉTALONNAGE.

— J'ai obtenu le point O avec du stérile de Touissit ne contenant pas de zinc; pour avoir d'autres points, j'ai ajouté à cet échantillon des feuilles de zinc d'épaisseur 15 et 25 μ , ce qui correspondait à 10,65, 17,75 et 10,65 + 17,75 = 28,4 mg : cm².

Ces expériences préliminaires m'ont donné

$$C = 161.$$

2° Le tableau V est relatif aux résultats trouvés pour des stériles d'Italie et de Sardaigne, ainsi que pour des échantillons d'Afrique du Nord déjà dosés par fluorescence.

x_3 est la valeur trouvée par absorption, sans correction de l'erreur due à l'écartement des fentes;

x_4 est la valeur trouvée par absorption avec correction de cette erreur.

TABLEAU V.

Echantillons.	u_n .	u_p .	x_1 .	x_2 .	x_3 .
37 526.....	1,90	—	0,69	0,22	0,96
37 539.....	0,70	—	0,32	0	0,37
37 554.....	2,32	—	—	0,97	1,75
37 182.....	4,90	—	—	4,12	4,49
El Gréfa, n° 1...	0,93	—	0,87	0,02	0,54
Touissit, n° 1....	{ 6,70 8,19 }		7,07	5,50	5,47 5,62

Pour les échantillons d'Italie et de Sardaigne, il n'a pas été fait d'analyse de contrôle par une méthode sûre.

L'erreur absolue sur x_4 est inférieure à 0,5 pour 100 pour les basses teneurs. La méthode n'est en tout état de cause acceptable que pour des teneurs supérieures à 2 pour 100; mais, même pour les fortes teneurs, la précision est toujours mauvaise. La durée totale du dosage est de l'ordre de 30 mn.

Conclusion. — L'analyse quantitative par émission avec excitation cathodique est essentiellement une méthode de laboratoire, nécessitant un appareillage compliqué et des opérateurs entraînés; relativement longue, délicate et peu sûre, elle ne doit être employée que lorsque les autres méthodes se trouvent en défaut : par exemple pour le dosage de très faibles teneurs, ou quand on ne dispose que de très petites quantités d'échantillons (quelques milligrammes), ou dans des cas particuliers, comme celui du tungstène.

La méthode avec excitation par fluorescence, par contre, paraît dès à présent applicable industriellement; elle donne des résultats en quelques minutes, avec une précision relative de 5 à 10 pour 100; l'appareillage, assez simple, peut être installé sur la mine même, et pourrait dans un proche avenir être rendu presque entièrement automatique, pour doser simultanément plusieurs éléments.

Pour les grandes teneurs, l'absorption pourrait rendre des services; dans le cas de minerais pauvres — et non plus de stériles — difficiles à mettre en solution, donc à doser par d'autres méthodes (par exemple pour des minerais silicatés), et de provenances les plus diverses.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de M^{lle} Cauchois, qui m'en avait proposé le sujet, et qui m'a si souvent aidé de ses bons conseils. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici, ainsi qu'à M. Bauer, Directeur du laboratoire, mes sentiments les plus sincères de reconnaissance.

Qu'il me soit permis de remercier aussi les Sociétés minières, qui se sont intéressées à cette étude et m'ont très aimablement fourni des échantillons, ainsi que

M. Kahn, Secrétaire général de l'Union technique des Minerais et Métaux bruts.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. le Professeur W. G. Burgers, ainsi qu'à M. T. J. Tiedema, qui m'ont accueilli avec tant de bienveillance au

Laboratoire de Chimie physique de la Technische Hogeschoole de Delft; ma gratitude va également à la Commission chargée de l'application de l'accord culturel franco-néerlandais qui m'a permis d'effectuer ce stage à Delft.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] HULUBEI H. et CAUCHOIS Y. — *Disq. Mat. et Phys.*, 1940, **1**, fasc. 1, 141. — CAUCHOIS Y. — *J. Chim. Phys.*, 1942, **39**, 161. — CAUCHOIS Y. — Sur la sensibilité de détection d'un élément, pur ou en mélange, d'après ses spectres de rayons X. Exemples. Maranus, Porto, 1945. — CAUCHOIS Y. — La spectroscopie des rayons X appliquée à l'analyse chimique en Métallurgie. *Congrès pour le centenaire de l'A. I. Lg.*, Liège, 1947, Section Métallurgie physique, p. 115. — PRÉVOT-LE-BLAN A. — *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1947; *J. Chim. Phys.*, 1948, **45**, 251. — CAUCHOIS Y. — *Transactions, Instruments and Measurements Conference, Stockholm*, 1949, p. 46. — LEMASSON A. — *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1949.
- [2] FRIEDMANN H. et BIRKS L. S. — *Rev. Sc. Instr.*, 1948, **19**, 323. — CORDOVI. — *Steel*, 1948, **123**, 88. — ABOIT J. L. — *Iron age*, 1948, **162**, 58 et 212. — BIRKS L. S. et BROOKS E. J. — *Anal. Chem.*, 1950, **22**, n° 8, 1017. — BIRKS L. S., BROOKS E. J., FRIEDMAN H. et MORE R. M. — *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 1258. — BIRKS L. S. et BROOKS E. J. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 707.
- [3] CAUCHOIS Y., TIEDEMA T. J. et BURGERS W. G. — *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 372.
- [4] TIEDEMA T. J. — *Acta Cryst.*, 1949, **2**, 261.
- [5] MARMIER, BLASER, PREISWERK et SCHERRER. — *Helvet. Acta*, 1949, **22**, 155.
- [6] GUINIER A. — Radiocristallographie. — JAMES W. — The optical principles of the diffraction of X Rays.
- [7] OOSTERKAMP W. J. — *Transactions, Instruments and Measurements Conference, Stockholm*, 1949.
- [8] VON HEVESY G. — *Chemical Analysis by X Rays and its Applications*, Mac Graw Hill, 1932.
- [9] GLOCKER et FROHNMEYER. — *Ann. Physik*, 1925, **67**, 369.
- [10] MOXNES. — *Z. Phys. Chem.*, 1931, A **152**, 380.
- [11] VOGES. — *Z. Physik*, 1933, **80**, 542.
- [12] CAUCHOIS Y. et MAC TAGGART K. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1003.
- [13] *Chem. Eng. News*, 1948, **26**, 993. — LIEBHAFSKY. — *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 17 et 1950, **22**, 15.

DEUXIÈME THÈSE



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ



Imperfections dans les cristaux.



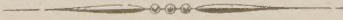
Vu et approuvé :

Paris, le 10 juin 1951.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
A. CHÂTELET.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
JEAN SARRAILH.



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins, 55

141562-52

Dépôt légal, Imprimeur, 1951, n° 766.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
141562 Quai des Grands-Augustins, 55.
